

D 18

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 539 740

②1 N° d'enregistrement national :

83 01132

⑤1 Int Cl³ : C 07 D 317/36; B 01 D 11/04; C 08 G 65/32;
C 22 B 3/00; C 07 C 41/03.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 janvier 1983.

③0 Priorité

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES
ET EXPLOSIFS. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Claude Gautier.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 30 du 27 juillet 1984.

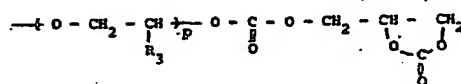
⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Brocart.

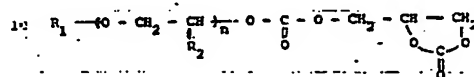
⑤4 Nouveaux carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques, composition organique extractante à base de ces composés et procédé d'extraction de valeurs métalliques à partir de ces compositions.

⑤7 L'invention a pour objet de nouveaux carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques de formule générale :



Ces nouveaux carbonate-polyéthers dissous dans un solvant aromatique forment des solutions organiques extractantes de nombreuses valeurs métalliques.

FR 2 539 740 - A1 dans laquelle : R₁ est un groupement hydrocarbyle comportant 2 à 10 atomes de carbone, substitué par au moins une chaîne



R₂ ou R₃ identiques ou différents sont des groupes alkyles linéaires ou ramifiés comportant 2 à 20 atomes de carbone ou des groupes aromatiques éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles inférieurs, n et p sont indépendamment compris entre 0 et 40 mais non nuls simultanément.

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX-15

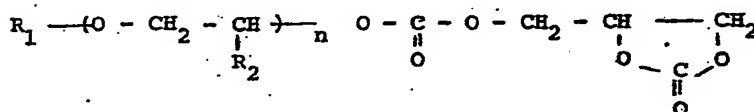
.2.

De manière surprenante, il a été trouvé qu'une famille particulière de carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques, présentait des propriétés extractantes de valeurs métalliques similaires et de surcroît pouvait être soluble dans des solvants industriels comportant des produits aromatiques.

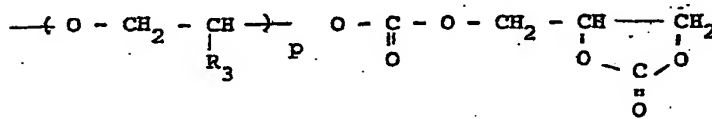
Ainsi un objet de l'invention est de fournir de nouveaux polyéthers pouvant être utilisés industriellement pour extraire les valeurs métalliques, notamment l'or.

Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé de séparation de valeurs métalliques à partir d'une solution aqueuse les contenant par extraction liquide-liquide.

15 Selon l'invention les nouveaux carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques répondent à la formule générale :



dans laquelle : R_1 est un groupement hydrocarbyle comportant 2 à 10 atomes de carbone, substitué par au moins une chaîne :



30 R₂ ou R₃ identiques ou différents sont des groupes alkyles linéaires ou ramifiés comportant 2 à 20 atomes de carbone ou des groupes aromatiques éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles inférieurs,

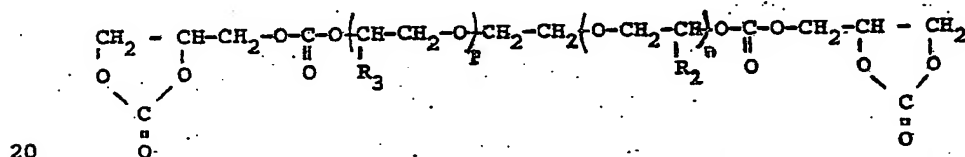
35 n et p sont indépendamment compris entre 0 et 40 mais non nuls simultanément.

.4.

titre indicatif : le polyoxybutylène-1,2, le polyoxypentylène-1,2, le polyoxyhexylène-1,2, 2,3, 3,4, terminés par des groupes carbonates de radicaux porteurs de carbonates cycliques ou les adducts des composés précités sur un diol comme l'éthylèneglycol ou sur un triol comme le glycérol ou le triméthylolpropane ou les polyéthers aromatiques résultant de la présence d'un groupe aromatique greffé sur les chaînes alkylénoxy comme le polyoxystyrène.

Il est bien évident que l'invention inclut également le mélange de ces composés car lors de la synthèse du polymère, le polyéther obtenu n'a pas une structure unique mais au contraire plusieurs réparties statistiquement.

On préférera les carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques répondant à la formule générale :



dans laquelle R_2 et R_3 ont la même signification et n et p sont indépendamment compris entre 0 et 40 mais non nuls simultanément.

Il a été trouvé qu'il était particulièrement intéressant d'utiliser
25 parmi les composés de l'invention ceux pour lesquels R_2 et R_3 sont un
groupement alkyle comportant deux à quatre atomes de carbone ou un
groupe phényle éventuellement substitué par un radical alkyle infé-
rieur et pour lesquels n et p sont indépendamment compris entre 0 et
20 mais non nuls simultanément.

30 En effet, la présence de ces groupes améliore le caractère hydrophobe des composés de l'invention et ainsi permet une bonne séparation des phases organiques et aqueuses nécessaires pour l'application principale décrite plus loin à laquelle ces produits sont destinés.

.6.

Les proportions de réactifs à utiliser sont celles correspondant à la stoechiométrie de la réaction, c'est-à-dire qu'on fait réagir au moins une mole de chloroformiate par mole d'hydroxyle porté par l'alcool, en présence d'une quantité équimoléculaire d'accepteur d'acide. De préférence, on utilisera un léger excès de chloroformiate de préférence de 5 % à 15 % molaire et un excès correspondant d'accepteur d'acide.

Par solvant au moins en partie aromatique capable de solubiliser les composés de l'invention on entend soit des solvants aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, le pseudo cumène, la "tétraline" (R) seuls ou en mélange soit un mélange de solvants dont une partie, au moins, est constituée par des solvants aromatiques.

Un solvant particulièrement intéressant car il est accessible en quantité industrielle est le "Solvesso 200" (R) de la société ESSO.

De préférence, le composé sera présent à une concentration comprise entre 10 g et 180 g par litre de solvant. C'est en effet dans cet intervalle que la composition se révèle la plus utile pour extraire les valeurs métalliques.

Lors de l'extraction, à mesure que la concentration en or augmente, il apparaît une troisième phase huileuse qu'il est avantageux de supprimer en ajoutant à la solution, dans une proportion égale ou inférieure en poids à 10 % par rapport au solvant, un trialkylphosphate tel que le tributylphosphate (TBP). De manière inattendue il a en effet été trouvé que seule cette famille de produits permettait d'aboutir au résultat souhaité alors que des composés comme le nonylphénol ou les triarylphosphates ne produisaient pas l'effet escompté. Afin de préserver la sélectivité d'extraction de la solution, il est toutefois préférable de ne pas dépasser une concentration de TBP supérieure à 10 % de préférence comprise entre 2 et 10 %.

35

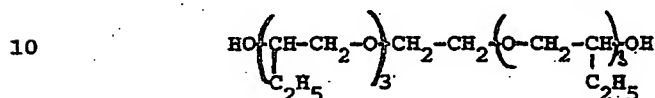
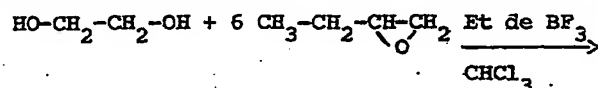
.8.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention.

La synthèse du chloroformiate de carbonyldioxy-2,3 propyle est réalisée selon le brevet français n° 2 453 859.

5 Exemple 1 :

a) Préparation du polyhexaoxybutylène-1,2, glycol (n + p = 6)



On introduit, dans un réacteur de deux litres avec agitateur, réfrigérant ascendant, thermomètre et ampoule de coulée, 62 g d'éthylène glycol et 600 cm³ de CHCl₃ qui servent également à rincer le contenant de 15 l'éthylène glycol. On agite et on chauffe pour obtenir 50°C dans le milieu réactionnel puis on introduit 3 cm³ d'éthérate de BF₃. Lorsque la température du milieu réactionnel atteint 65°C, on coule une solution de 432 g d'oxyde de butylène dans 600 cm³ de CHCl₃.

La vitesse de coulée est contrôlée par la température du milieu 20 réactionnel qui ne doit pas dépasser 70°C. La réaction est exothermique et la température est maintenue avec un bain d'eau glacée. Après la fin de coulée, on laisse deux heures à 70 et 75° C. La fin de réaction est contrôlée par l'absence d'époxyde (dosage potentiométrique).

25 Après refroidissement, le milieu réactionnel est traité avec une solution aqueuse de NaOH à 5 %, ceci afin d'éliminer l'éthérate de BF₃. Après décantation, lavage avec H₂O distillée pour obtenir pH 7, la solution chloroformique, décantée, est séchée sur sulfate de magnésie, ensuite filtrée sur un fritté G 3.

30 Le filtrat est concentré tout d'abord sous vide réduit - 0,019 bars - (15 torrs) ensuite sous un vide de 6,6 10⁻⁴ bars (0,5 torr). Température du Bain-Marie : 60 à 65°C.

On obtient 453 g de produit très clair après filtration sur filtre papier, un léger précipité se trouvant en suspension. Le rendement 35 est de 92 %.

Synthèse du di(carbonyldioxy-2,3 propyle carbonate) d'octaoxybutylène-1,2 glycol.

La synthèse est la même que précédemment mis à part le fait que l'on utilise l'octaoxybutylène - 1,2 glycol ($n + p = 8$) comme glycol.

Rendement. : 90 %

Synthèse du di(carbonyldioxy -2,3 propyle carbonate) d'hexaoxystyrolèneglycol.

La synthèse est la même que précédemment mis à part le fait que l'on utilise comme glycol l'hexaoxystyrolène glycol ($n + p = 6$).

Rendement : 90 %

[illegible]

Extraction de l'or pour une concentration d'extractants de 50 g/l.

On a préparé deux solutions d'or reproduisant des solutions industrielles habituellement rencontrées.

Ces solutions à extraire ont les compositions suivantes :

A		B	
Au	: 5 g/l	Au	: 5 g/l
HCL	: 3 M	HCL	: 3 M
CL ⁻	: 3 M	NaCL	: 2,5 M
		Cl ⁻	: 5,5 M

.12.

Exemple 6 :

Extraction de l'or pour une concentration d'extractants de 50, 100 et 150 g/l.

5

On a mélangé un volume de solution aqueuse B avec un volume d'une solution à 50, 100, 150 g/l du composé de l'exemple 1 dans le "SOLVESSO 200" additionné d'un additif (5 % TBP). Après agitation des deux phases à température ambiante, on a mesuré le pourcentage d'or extrait de la phase aqueuse et présent dans la phase organique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

10

15

Concentration du composé de l'ex. 1	50 g/l	100 g/l	150 g/l
% d'Au extrait	97,9	≈ 99	≈ 99

20

Augmenter la concentration en extractant a peu d'effet sur le taux de métal extrait mais présente un intérêt particulier pour la charge en or de la phase organique qu'il est possible d'atteindre et de plus l'apparition d'une troisième phase est d'autant plus retardée que la concentration en extractant est plus élevée ce que traduit le tableau suivant :

25

Concentration du composé de l'ex. 1	Charge en or correspondant à la formation d'une troisième phase
50 g/l	≈ 10 g/l
100 g/l	≈ 14,5 g/l
150 g/l	≈ 18,5 g/l

30

Exemple 7 :

Réextraction de la phase organique par l'acide oxalique

35

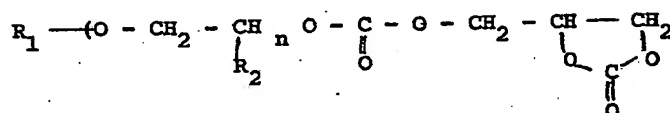
Un volume de phase organique est mis en contact avec un volume de phase aqueuse à 5 % d'acide oxalique à 40° C. Après 1 h la réextraction est de 96 %. Après 6 h la réextraction est de 99 %.

.14.

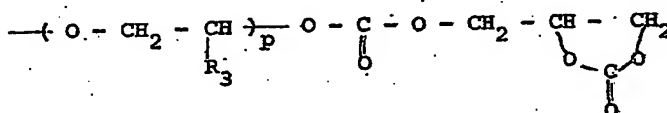
Revendications

1. Nouveaux carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques de formule générale :

5



10- dans laquelle : R_1 est un groupement hydrocarbyle comportant 2 à 10 atomes de carbone, substitué par au moins une chaîne

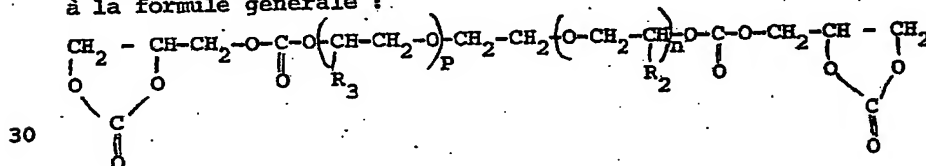


15

R_2 ou R_3 identiques ou différents sont des groupes alkyles linéaires ou ramifiés comportant 2 à 20 atomes de carbone ou des groupes aromatiques éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles inférieurs,

n et p sont indépendamment compris entre 0 et 40 mais non nuls simultanément.

25. 2 - Nouveaux carbonate-polyéthers porteurs de groupes carbonates cycliques selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :



35

.16.

éventuels, à une température comprise entre - 10° et + 20° C et en présence d'un accepteur d'acide..

- 5 6 - Composition, notamment utile comme solution organique extractante de valeurs métalliques, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un solvant aromatique et au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 4.
- 10 7 - Composition notamment utile comme solution organique extractante de valeurs métalliques selon la revendication 4 caractérisée en ce que le composé est présent à une concentration comprise entre 10 et 180 g par litre de solvant.
- 15 8 - Composition notamment utile comme solution organique extractante de valeurs métalliques selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisée en ce qu'elle comporte en outre au moins un trialkylphosphate.
- 20 9 - Composition notamment utile comme solution organique extractante de valeurs métalliques selon la revendication 8 caractérisée en ce que la concentration de trialkylphosphate est inférieure à 10 % en poids par rapport au solvant.
- 25 10 - Procédé de séparation de valeurs métalliques à partir d'une solution aqueuse les contenant par extraction liquide-liquide caractérisé en ce qu'on met en contact lesdites solutions aqueuses avec une solution organique selon l'une des revendications 6 à 9 de manière à ce qu'une partie au moins des valeurs métalliques soient extraites par la solution organique puis en ce qu'on sépare la solution aqueuse de la solution organique et en ce qu'on récupère les valeurs métalliques contenues dans la solution organique par mise en contact de cette dernière avec un milieu de réextraction aqueux.
- 30 11 - Procédé de séparation de valeurs métalliques à partir d'une solution aqueuse les contenant selon la revendication 10 caractérisée en ce que les valeurs métalliques sont choisies dans le groupe constitué par Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III), Co (II), Cu (I),
- 35